

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-40830

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/02		P		
A 6 1 L 2/16		A		
C 0 1 B 33/00				

審査請求 有 請求項の数10 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-31460	(71) 出願人	593129788 株式会社ラッキー 大韓民国ソウル特別市永登浦区汝矣島洞20番地
(22) 出願日	平成7年(1995)1月27日	(72) 発明者	徐 東 晟 大韓民国忠清北道清州市分坪洞254 ラッキーパート101-502号
(31) 優先権主張番号	1 6 5 9 / 1 9 9 4	(72) 発明者	姜 世 勲 大韓民国忠清北道清州市鳳鳴洞 (番地なし) ラッキーパートA-502号
(32) 優先日	1994年1月29日	(72) 発明者	崔 誠 元 大韓民国ソウル特別市恩平區新寺2洞 (番地なし) ミソンアパート2-1406号
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(74) 代理人	弁理士 奥山 尚男

(54) 【発明の名称】 抗菌性化粧料用顔料とその製造方法およびこれを含む化粧料組成物

(57) 【要約】

【目的】 皮膚を刺激せず、長時間持続的に均一な抗菌効果と防腐効果を有する化粧料組成物を提供する。

【構成】 本発明は抗菌性顔料とその製造方法およびこれを含む化粧料組成物に関するものであり、より詳細には化粧料用無機顔料表面にガラス質の無定形コーティング層を形成し、抗菌性金属をコーティング層の結合格子内部に固溶化させて製造する抗菌性化粧料顔料とその製造方法およびこれを含む化粧料組成物に関する。本発明で金属酸化物としては、シリカを主成分とし、その他に酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、および酸化鉄からなる群より選ばれる1種または2種以上を使用し、抗菌性金属としては銀、銅、亜鉛を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化粧料用無機顔料と、該化粧料用無機顔料の表面に形成された無定形のガラス質金属酸化物複合被覆層と、該金属酸化物複合被覆層の格子構造内部に混入され、固溶化された抗菌性金属または抗菌性金属イオンとからなる抗菌性化粧料用顔料。

【請求項2】 上記化粧料用無機顔料の表面に上記金属酸化物複合被覆層を形成させるための金属酸化物が、シリカ単独、またはシリカを主成分としその他に酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムおよび酸化鉄からなる群より選ばれた1種または2種以上からなることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性化粧料用顔料。

【請求項3】 上記金属酸化物複合被覆層の被覆量が上記化粧料用無機顔料100重量部に対して3.0～50.0重量部であることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性化粧料用顔料。

【請求項4】 上記抗菌性金属が銀、銅、亜鉛の中から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性化粧料用顔料。

【請求項5】 上記抗菌性金属の混入量が上記金属酸化物複合被覆層100重量部に対して0.00001～5.0重量部であることを特徴とする請求項1に記載の抗菌性化粧料用顔料。

【請求項6】 化粧料用無機顔料の表面に無定形のガラス質金属酸化物複合被覆層を形成させ、同時に該金属酸化物複合被覆層の格子構造内部に抗菌性金属を混入させ固溶化させたのち、焼結処理することを特徴とする抗菌性化粧料用顔料の製造方法。

【請求項7】 上記化粧料用無機顔料の表面に、珪酸ソーダを利用する中和滴定法またはシランアルコキシドを利用するゾルーゲル法によって、シリカだけを被覆処理した後、被覆しようとする他の金属酸化物を乾式混合または湿式混合して濾過、乾燥させ、その後、熱処理工程で焼結処理するか、または上記化粧料用無機顔料と被覆しようとする金属酸化物とを全部同時に乾式混合または湿式混合して、濾過、乾燥したのち焼結処理することによって、上記化粧料用無機顔料表面に無定形ガラス質の金属酸化物複合被覆層を形成させ、上記抗菌性金属をシリカ被覆段階または金属酸化物の混合段階または焼結処理段階で添加して混入させ固溶化させることを特徴とする請求項6に記載の抗菌性化粧料用顔料の製造方法。

【請求項8】 熱処理のとき焼結炉内部の雰囲気調節のためにユリア水溶液を珪酸ソーダを利用する中和滴定法またはシランアルコキシドを利用するゾルーゲル法の時もしくは湿式混合の時、または焼結処理前に、別途の投入工程を経て添加することを特徴とする請求項6に記載の抗菌性化粧料用顔料の製造方法。

【請求項9】 化粧料用無機顔料の表面に無定形のガラ

ス質金属酸化物複合被覆層を形成させ、同時に該金属酸化物複合被覆層の骨格構造内部に抗菌性金属または金属イオンを混入させ固溶化し、焼結処理して製造される化粧料用顔料を含有することを特徴とする化粧料組成物。

【請求項10】 上記化粧料用顔料を0.001～50.0重量%含有することを特徴とする請求項9に記載の化粧料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【産業上の利用分野】 本発明は抗菌性顔料とその製造方法およびこれを含む化粧料組成物に関するものであり、より詳細には化粧料用顔料表面にガラス質の無定形コーティング層を形成して、抗菌性金属を該コーティング層の結合格子内部に固溶化させてつくった抗菌性化粧料用顔料とその製造方法およびこれを含む化粧料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 化粧品に防腐殺菌剤を添加する目的は、原料または製造や充填に由来する微生物や消費者が使用する際に付着する微生物を殺菌し、増殖を抑えて、微生物による変質、変臭、カビの発生を防ぐことにある。

【0003】 化粧品に用いられている防腐殺菌剤としては、韓国の化粧品原料基準集に記載されている蟻酸、グルタルアルデヒド、クロロヘキシジングルコーネートおよびそのジ塩酸塩、ジメチルオキサゾリジン、ジメトキサン、ジプロム化ヘキサミンおよびその塩類、ジアゾリジニール尿素、DMDMヒダントイン、2,4-ジクロロベンジルアルコール、3,4-ジクロロベンジルアルコール、ジヒドロ酢酸およびその塩類、ラウロイルサルコシナトリウム、メタナミン-3-クロロアリロクロライド、無機サルファイドおよびヒドロゲンサルファイド類、ベンジルアルコール、ベンジルヘミホルマル、硼砂、5-ブプロモ-5-ニトロ-1,3-ジオキサン、2-ブプロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、臭化アルキルイソキノリウム、プロモクロロフェン、ビフェニル-2-オール(0-フェニルフェノール)およびその塩類、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルイミダゾリジン-2,4-ジオン、サリチル酸およびその塩類、サリチル酸フェニル、ヨウソ酸ナトリウム、ソルビン酸およびその塩類、亜鉛ピリチオン、安息香酸およびその塩類、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイドおよびクロライド、MDMヒダントイン、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン溶液(30%)、塩化ベンゼトニウム、塩化ベンザルコニウム、ウンデシレン酸およびその塩類およびモノエタノールアミド、イミダゾリジニールユリア、イソプロピルメチルフェノール、イソプロピルクレゾール、チラム、キャプタン、クオータニウム-15、キノリン-8-オールおよびその塩類、5-クロロ-2-メチルイソチアゾール-3(2H)-オンと2-メチルイソチアゾール-3(2

3

H) -オン混合物、クロロブタノール、クロロアセトアミド、p-クロロ-m-クレゾール、クロロキシレノール、クロロフェネシン、クロロフェン、1-(4-クロロフェノキシ)-1-(イミダゾール-1-イル)-3,3-ジメチルブタン-2-オン、テトラブromo-クレゾール、トリクロサン、トリクロロカルビン、パラオキシ安息香酸エステル、フェノキシエタノール、フェノキシイソプロパノール、フェノール、o-フェニールフェノール、ホルムアルデヒドおよびパラホルムアルデヒド、ポリ(1-ヘキサメチレンピグアニド塩酸)、プロピオン酸およびその塩類、ピロクトノオールアミン、ピリジン-2-オール-1-オキサイド、ヘキサメチレンテトラアミン、ヘキセチジン、ヘキサミンおよびその塩類、N-(ヒドロキシメチル)-N-(ジヒドロキシメチル)-1,3-ジオキソ-2,5-イミダゾリジニール-4)-N'-(ヒドロキシメチル)ユリア、1-ヒドロキシ-4-メチル-6(2,4,4-トリメチルペンチル)-2-ピリドンおよびそのモノエタノールアミン塩などがある(韓国の保社部告示第1993-57号)。

【0004】しかし、ジクロロフェン、水銀およびその化合物、ピチオール、ハロゲン化サリチルアニリドなどは、防腐殺菌効果を持っているにもかかわらず、毒性のため配合が厳格に禁止されている。一般的に細菌を含む微生物が増殖をするためには水と栄養分を必要とする。化粧品には種々の原料が用いられているが、微生物などはこのような原料の炭素源を利用して増殖する。したがって水を含有していない製品は微生物が付着しても原則的に増殖するものでないが、胞子状態で存在する可能性がある。しかし、一部抗菌性がある香料成分やエタノールを含有した製品は微生物の増殖を抑えるが、乳化型製品、化粧水、シャンプー類、色調製品などにおいては防腐殺菌剤の使用が不可避である。

【0005】即ち、化粧品の基本的な処方、水、油、界面活性剤または粉体の調合からなる乳化物、可溶化物、あるいはケーキ状や粉末状物であるため、食品と同じく微生物が増殖しやすく、また分離することもあり、変臭や変色、カビの発生によって商品価値を低下させるだけでなく、皮膚に対し悪影響を及ぼすことがある。したがって、皮膚上に存在する良くない微生物を殺菌して皮膚を清潔に維持し、微生物による皮膚のトラブルを防ぐために防腐剤および殺菌剤を配合して用いている。

【0006】しかし、このような防腐殺菌剤は、それ自身が人体に及ぼすことのできる安定性の問題のために配合限度を定めて使用量を規制している。例えば、保社部告示第1993-57号に規定されている防腐殺菌剤のうち、DMDMヒダントインは、2.0%(頭髮用製品)、安息香酸およびその塩類は、安息香酸として0.5%、パラオキシ安息香酸エステルとして1.0%などに配合限度が定められている。

4

【0007】一方、化粧品に配合された防腐殺菌剤の防腐殺菌効果に影響を与える因子としては化粧料のpH、防腐殺菌剤の溶解度、他の防腐殺菌剤との併用、非イオン界面活性剤、粉体、水溶性高分子、電解質、湿潤剤、容器の材質などがあり、これらの因子にしたがって防腐殺菌効果が影響を受ける。例えば、パラオキシ安息香酸エステルは、pHが中性または酸性のときは正常の抗菌力をあらわすが、アルカリ性のときには抗菌力が低下し、かつ水溶性高分子や非イオン界面活性剤が配合されている製品ではこれらがパラオキシ安息香酸エステルを吸着するか錯化合物を形成してその濃度を著しく減少させるので防腐殺菌効果が落ちるし、それだけでなく製品に配合された粉体や充填した容器の材質によって防腐殺菌剤が吸着されて防腐殺菌効果が落ちる。

【0008】そして、防腐殺菌剤はそれ自体が刺激性であるために配合量の制限を受けるとともに、化粧料組成物処方のpHの影響、自体の溶解度、他の防腐殺菌剤の併用効果、用いられる非イオン界面活性剤と水溶性高分子の吸着による抗菌活性の低下、電解質と湿潤剤の影響、粉体と容器の材質による吸着の影響で実際に必要な防腐殺菌剤の量より過量配合される問題点と、長期的な防腐殺菌効果の持続の問題、安定性の確保が問題点として指摘されている。

【0009】一方、化粧品以外の分野でも、上記の防腐殺菌剤とは異なる抗菌性素材などが、抗菌性衛生繊維の製造用や土壌殺菌用に、または水質の改善等を目的として用いられてきた。例えば、抗菌効果のある金属を利用した素材としては、アルカリ金属炭酸塩とゼオライト(特開昭60-100504号)、抗菌性繊維製品(特開平2-307968号、特開平3-124810号)、イオンを交換した酸化チタン(特開平3-52804号)、硅酸塩鉱物(特開平3-193707号)、海泡石(特開平3-275605号)、カーボン(大韓民国公告特許第90-3582号、ヒアルロン酸の重金属塩(国際出願特許WO第87-05517号)を抗菌剤として用いたものが知られている。

【0010】しかし、このような抗菌性素材は、金属を担持させるために大部分イオンを交換して用いるので、イオン交換率を高めるための多孔性を有しており、表面積が大きいという特徴がある。したがって、化粧料用顔料としては粗い使用感と高い吸油量、油と接触した時の酸化促進などのために使用上制限性を有しており適当でなく、また抗菌効果の効率と持続性の維持、他の吸着質の吸着による失活などが問題点として指摘されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者たちは、上記のようないろいろな従来の問題点を解決するために、細菌を始めとする微生物に対して広範囲の抗菌および殺菌効果を収めることのできるように化粧料用顔料の表面に抗菌性金属を容易に担持する方法を鋭意研究した結果、

化粧料用顔料の表面に無定形のガラス質の金属酸化物被覆層を調製し、抗菌効果のある銀、銅、亜鉛を無定形ガラス質被覆層の骨格構造内に固溶化させる方法でもって抗菌効果と安定性の優れた抗菌性化粧料用顔料とこれを含有する化粧料組成物を製造して本発明を完成するに至ったものである。本発明の目的は、微生物である細菌とかびなどに対して抗菌および殺菌力の優れた新しい抗菌性化粧料用顔料を製造して提供することによって、化粧品に必須な防腐殺菌剤の使用量が抑えられている無防腐または低防腐製品の製造を可能とし、既存製品に配合されている防腐殺菌剤による皮膚への刺激がなく、長時間持続する均一な抗菌効果と防腐効果を持つ化粧料組成物を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による抗菌性金属が固溶化された無定形ガラス質被覆層を有する化粧料用顔料は、水分が周囲に存在する場合、顔料表面に被覆処理された無定形のガラス質被覆層が水分によって徐々に溶解され、骨格構造内の抗菌性金属とともに放出されて抗菌効果を発揮することができる。このとき溶解される無定形ガラス質被覆層の溶解度は一般的な板ガラスや瓶ガラスの溶解度と似ているか、もしくはより低い水準であり、したがって、共に放出される抗菌性金属の放出濃度も数十日ないし数十ヶ月にわたって数ないし数十ppb以下の濃度を示す。したがって、極めて低濃度にあっても持続的な抗菌効果が発揮される。このように抗菌性を効果的に発揮し制御することのできる無定形ガラス質被覆層をつくるためにはシリカを主成分に構成した酸化物の複合被覆層が用いられる。

【0013】本発明に利用される抗菌性金属による抗菌効果はいまだにそのメカニズムが明確に究明されたことはないが、ミラー(Miller)とネゲル(Nageli)などは水銀、銀、銅、金、白金、鉄、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、パラジウムが細菌に対する培養速度の抑制効果があることを確認し、またビター(Bitter)、クリスチアン(Christian)の実験でも類似の結果を得た。特にネゲルはこれら諸金属の殺菌作用は金属の化学的な作用に起因するものではなく、極微動作効果(oligodynamic effect)によるものが多いであろうといった。例えば金属がコロイド形態の超微粉末状に分散されているコロイド状の金粒子は結核や癩病治療に用いられ、コロイド状の銀粒子は淋疾の治療に広く利用されているので、このときこれら病原菌を金属微粒子が死滅させるメカニズムが極微動作効果であると推測される。

【0014】このような超微粒子による極微動作のメカニズムの究明は、最新技術を応用した新しい方法が開発されることによって可視的成果を収めている。例えば顕微鏡微速度撮影法を利用して銀の超微粒子が含有されている培地でマクロファージ(Macrophage)形の細胞J774、2に銀の超微粒子が食作用により細胞内部に入った

ことが確認され、また細胞分裂の時、銀の超微粒子は細胞分裂溝に移動し再配列して凝集する傾向があり、こうした細胞分裂溝での凝集現象のためマクロファージは完全な細胞分裂ができないことが観察される。これは、銀超微粒子自ら細胞内で凝集した部位を固着させ細胞膜の分離を妨げることによって、細胞の増殖を抑制または死滅させるものと判断され、またこのような現象は極微動作の結果である。一方、これら金属と同じように一般的な金属イオンも抗菌性があり、その強度は水銀、銀、銅、金、亜鉛、鉄、鉛などの順であり、金属塩の溶解性、解離度の大きい方が殺菌性が強いと知られており、概して塩化物、硝酸塩、ヨウ化物、ブロム化物などが強く、フッ化物は毒性が強く、これに比べて蟻酸塩、酢酸塩、琥珀酸塩などの有機酸塩は殺菌性が弱い。したがって、金属塩の殺菌性は金属自らの特性と結合している陰イオンの性質に関係することが知られている。

【0015】本発明を具体的に説明すると次のとおりである。平均粒径が0.1~50 $\mu$ mの範囲を有する化粧料用無機顔料であるシリカ、タルク、カオリン、マイカ、セリサイト、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化ジロコニウム、水酸化アルミニウム、窒化硼素、硅酸マグネシウム、硅酸アルミニウム、硅酸アルミニウムマグネシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロムの中で1種または2種以上を選び複合的に用いて抗菌性化粧料用顔料を製造するための出発物質とし、このような化粧料用無機顔料の表面に無定形のガラス質被覆層を形成するための金属酸化物およびその構成成分としてシリカ単独またはシリカ(SiO<sub>2</sub>)を主成分として構成して酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化鉄を適切に組合わせて無定形のガラス質被覆層を調製する。抗菌性金属を金属酸化物複合被覆層の結晶格子内に固溶化状態に存在させながら徐々に外部に放出させるためには、シリカを上記の1価のアルカリ金属酸化物および2価のアルカリ土類金属酸化物、3価の金属酸化物と適切に配合させて金属酸化物複合被覆層を構成することがより望ましい。

【0016】本発明で用いられるシリカの使用含量は、40重量部未満では金属酸化物複合被覆層が形成されないか、硬度が上昇して抗菌性金属の固溶能力が低下するおそれがある適当でない。シリカの使用含量の上限は制限されないが、望ましくは80重量部以下である。80重量部を超えると、相対的に融剤の役割をするアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物の含量が低くなるので焼結温度が高まって経済的でないだけでなく、抗菌性金属が均一な固溶状態で存在し難いため望ましくない。

【0017】シリカとともに処理する1価のアルカリ金属酸化物の含量は0~15.0重量部が望ましい。アル

7

カリ金属酸化物は焼結の時に融剤の役割をし焼結温度を低くする有利な点はあるが、15.0重量部を超えると金属酸化物複合被覆層の溶解性が必要以上に増加することになり望ましくない。2価のアルカリ土類金属酸化物と3価の金属酸化物の含量は各々0~20.0重量部が適切であり、20重量部を超えるとシリカの含量が低くなり抗菌性金属を固溶する能力が低下し抗菌力が落ちることになって望ましくない。

【0018】また、このような金属酸化物複合被覆層の組成は概ねガラスと類似しているため、低い屈折率による透明性のため化粧料用顔料としての機能が低下するのを防ぐための方法として少量の遷移金属酸化物である酸化鉄を着色の目的で添加することができる。酸化鉄の添加量は0~3.0重量部が適切である。酸化鉄は着色現象によって被覆力を強化させるだけではなく、酸化鉄の含量によって色向上性が優れた無機色素としての機能も付与し、紫外線-可視光線波長領域にわたって分光吸収帯が存在するので紫外線遮断能力も付与することができる。化粧料用顔料に適合する。

【0019】本発明で化粧料用無機顔料表面に形成される金属酸化物複合被覆層の被覆量は無機顔料100重量部に対して3.0~50.0重量部が望ましい。3.0重量部未満であれば抗菌効果が十分発揮できず、50.0重量部を超える場合は抗菌効果は十分であるが化粧料顔料としての機能低下、即ち顔料の比重が増加し硬度も上昇して使用感が悪くなり、望ましくない。

【0020】一方、抗菌性を付与するために用いられる金属としては銀、銅または亜鉛のうち1種以上を選び、金属酸化物複合被覆層の結合構造内に固溶化させる。抗菌性金属の投入含量は金属酸化物複合被覆層100重量部に対して0.00001~5.0重量部であり、望ましくは0.0001~2.0重量部であり、一層望ましくは0.01~1.0重量部である。

【0021】無機顔料表面に無定形ガラス質の金属酸化物複合被覆層を形成させてその複合被覆層の結合構造内に抗菌性金属を固溶化させる方法は、まず、1次に無機顔料の表面をシリカで被覆処理し、更にその上に無定形ガラス質を形成することのできるシリカとR<sub>2</sub>O形の酸化物である酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形の酸化物である酸化アルミニウム、R<sub>2</sub>O形の酸化物である酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムを抗菌性金属源とともに投入し、乾式または湿式でよく混合あるいは粉碎して焼結処理する。このとき抗菌性金属源の投入段階は、まずシリカを被覆した後、抗菌性金属塩の形態で共沈法または沈澱法によりシリカが被覆された無機顔料表面に吸着させるか、2次の金属酸化物の被覆処理のための乾式または湿式混合の時または粉碎の時に投入するのが望ましい。あるいは無定形ガラス質金属酸化物複合被覆層の構成成分に共に投入して製造しても同一な結果が得られる。

8

【0022】このような金属酸化物と抗菌性金属の投入において、金属酸化物の場合、金属酸化物自体で投入するかまたは炭酸塩、水酸塩、硫酸塩、硝酸塩の形態で投入することができ、このような塩は高温で焼結すると酸化還元反応を起し、酸化物が生成する。したがって投入される塩は酸化還元反応が起きるとき概ねガスの形態で除去されるので容易に金属形態で無定形ガラス質の被覆層内部に固溶化することができる。特に炭酸塩を用いる場合、有毒ガスが発生せず二酸化炭素で除去されるのでより望ましい。

【0023】金属酸化物複合被覆層を無機顔料表面に形成させる方法は、先ずシリカを硅酸ソーダを利用した中和滴定法、またはシランアルコキシドを利用したゾル-ゲル法によって被覆させたのち、金属酸化物を被覆処理する方法またはシリカと他の金属酸化物との直接焼結法などを用いる。中和滴定法はSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が1~4の範囲を有する硅酸ソーダを精製水に溶解した後、無機顔料を分散して攪拌しながら60~80℃の温度に加熱したのち、酸溶液で滴定し沈澱物が急激に生成する時点を終了点として、生成された沈澱物を濾過、洗浄、乾燥してシリカを表面処理する方法である。この方法は化粧料用無機顔料の表面を予めシリカで1次表面処理することによって抗菌性金属の固溶と2次に処理する無定形ガラス質被覆層の生成を容易にすることができる。

【0024】ゾル-ゲル法は、シランアルコキシドを水相に、シランアルコキシドの該当アルコキシドの炭素数と同一の炭素数を有するアルコール溶液および酸溶液とともに添加し、これに無機顔料を分散して攪拌しながら25~80℃の温度に加熱し、溶液中の化合物の加水分解および重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解されたゾルとし、更に30分ないし1時間反応を進めさせてゲル化し、濾過、洗浄、乾燥して表面処理する方法である。シランアルコキシドを利用したゾル-ゲル法においてシランアルコキシドとしてはテトラメトキシシラン、(Si(OCH<sub>3</sub>))<sub>4</sub>、テトラエトキシシラン(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))<sub>4</sub>、テトラブトキシシラン(Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>4</sub>の中から1種を選んで用いるのが望ましい。

【0025】硅酸ソーダを利用した中和滴定法またはシランアルコキシドを利用したゾル-ゲル法によりシリカだけを先に被覆処理する場合においては、シリカの被覆量は無機顔料100重量部に対して1.0~15.0重量部とするのが望ましい。このように中和滴定法とゾル-ゲル法で無機顔料表面にシリカの被覆層をつくった後、これに他の金属酸化物を秤量してボールミルなどで乾式混合するかまたは精製水やアルコールを溶媒に使用してボールミルなどで湿式混合して、濾過、乾燥したのち、熱処理工程により焼結し、金属酸化物複合被覆層をつくる。

【0026】直接焼結法によると、純度の高い無水シリカと被覆させようとする他の金属酸化物を全部秤量した後、無機顔料とともにボールミルなどで粉碎して乾式混合するかまたは精製水やアルコールを溶媒に使用してボールミルなどで湿式混合して乾燥したのち、熱処理工程で焼結して無機顔料表面に金属酸化物複合被覆層をつくる。

【0027】抗菌性を付与するために使用する金属としては銀、銅および亜鉛などがあり、これら金属を金属酸化物複合被覆層格子内に固溶化するためには、金属自体または微粉末状態の金属を上記した金属酸化物被覆層の形成過程の乾式混合または熱処理工程の段階で添加することができ、望ましくは水溶性塩の形態で湿式混合段階で投入してドッピング(Doping)されるようにする。このような金属を無定形ガラス質複合被覆層の骨格内に固溶化させるために金属の超微粒子を用いることもあるが、これらの塩を用いて焼結操作を通じて還元させることによって、より均一且つ微細な超微粒子を骨格構造内に固溶化させることができる。銀を例に挙げると、無定形ガラス質複合被覆層を製造するとき、硝酸銀溶液とともに混入し焼結処理する場合、硝酸銀は440℃以上の温度で分解還元して金属銀が生成され、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )は酸素と窒素および酸化窒素の形態で排気され除かれる。また珪酸ソーダを処理する方法において、酸溶液で滴定し洗浄するだけでは除去できない残留クロライドイオンを除くために少量のアンモニア水を加えてアンモニウムクロライドを生成させた後、400℃付近で昇華性アンモニウムクロライドガスにして排気させ除くことができる。このような一連の操作を焙焼といい、本発明で有用に利用される。

【0028】また、酸化鉄を添加する場合、酸化鉄と水酸化鉄で投入する方法の他に、塩化鉄または硫酸鉄の形態で投入しこれらを共沈させるためにアンモニア水を滴下して共沈物として添加する方法が均一に混入することができるという点でより望ましい。このような沈殿法または共沈法は抗菌性金属を塩で投入するとき、これら金属塩をアルカリで滴定し水和物または水酸化物として共沈させ、抗菌性金属を均一にドッピングさせた後、焼結処理で金属酸化物複合被覆層内部に固溶化させることができ、望ましい。特にクロライド塩と硫酸塩の場合、これと対応するアルカリとしてアンモニアを用いれば、目的の金属水和物の外にアンモニウムクロライドまたは硫酸アンモニウムが生成されるので、これらは昇華性があるか分解性があるため、300～500℃の温度で上述した焙焼工程により容易に除去できるのでより好適な方法である。アンモニア水の使用量は金属塩を滴定して共沈させる目的の場合、該当塩と1:1当量で使用し、上述の珪酸ソーダの中和滴定の時に残留するハロゲン陰イオンを除去する目的や、焼結炉の雰囲気調節する目的の場合は、被覆処理された無機顔料100重量部に対し

て28%アンモニア水で0～10重量部用いるのが望ましい。

【0029】最終的に焼結するために熱処理する条件は、金属酸化物複合被覆層の構成成分および含量とドッピングされた抗菌性金属の種類によって異なるが、融剤の役割をするアルカリ金属酸化物の含量が多い場合と銀を使用する場合は低い焼結温度で処理し、シリカの含量が多い場合は高い焼結温度で処理するのが望ましい。大略的な焼結処理条件は、400～1200℃の温度で10分ないし10時間、望ましくは400～1000℃で30分ないし5時間焼結処理する。

【0030】熱処理段階で重要な変数の一つは、焼結炉内部の焼結雰囲気調節することである。即ち、熱処理時焙焼操作をするときには還元雰囲気が適当であり、目標温度で焼結するときには酸化雰囲気に転換するのが望ましい。焙焼工程時の還元雰囲気は、添加した抗菌性金属を還元し固溶化を容易にするためであり、最終の焼結温度での酸化雰囲気は無定形のガラス質の形成を容易にする。このような焙焼工程の還元雰囲気調節のために、金属酸化物複合被覆層をつくるための湿式混合時または焼結処理前に別途の投入工程を通じてユリア水溶液を用いるのが望ましい。焙焼工程の焼結炉雰囲気調節は、上述したアンモニアの使用にしたがってアンモニア雰囲気に変わり、ユリアの使用も焼結炉内部の酸化雰囲気を減少させる助けになる。ユリアの使用量は、焼結しようとする焼結物100重量部に対して0～3.0重量部とするのが適切である。これとは異なり焼結炉内部の雰囲気調節方法のうち、密閉された焼結炉内部を窒素ガスで置換して焼結する方法がもっとも望ましい。

【0031】上記のようにして製造された抗菌性化粧料用顔料は、一般的な無機顔料を含有または配合できる全ての化粧料組成物に適用することができる。一般的な無機顔料である粉体を用いることのできる化粧顔料としては、パウダーファウンデーション、コンパクト、ツウエーケーキ、フェイスパウダーなどの白粉類とアイシャドー、パウダーブラシ、マスカラ、リップスティック、リップグロス、リップペンシル、アイライナー、アイブラウペンシルなどの部分化粧品類、乳化型ファウンデーション、メイクアップベースなどの乳化型製品類、粉末パック、クレンジングパック類、サンスクリーンクリーム、クリーム、ローション化粧水などの一部基礎製品類とベビーパウダー、ボデーパウダーなどの全身製品類などがあり、このような製品に配合された無機顔料は少なくとも0.1重量部以下から多くは100重量部近くが含まれている。

【0032】本発明の抗菌性化粧料用顔料は、無機顔料の配合が適用できる全ての化粧料組成物で抗菌効果が発揮できる。例えば化粧水の場合、エタノール成分が配合されているため、本発明の抗菌性化粧料用顔料が0.1重量%以下の配合量で十分な抗菌効果を持つが、この時

の望ましい配合量は0.1重量%程度である。また白粉類の場合、50.0重量%以上配合できるが、この場合抗菌効果を発揮するための側面からは非経済的であるので望ましくない。したがって、化粧料組成物中の抗菌性化粧料用顔料の配合量は0.001~50.0重量%であり、望ましくは0.01~30.0重量%、より望ましくは0.1~20.0重量%である。本発明の抗菌性化粧料用顔料の化粧料組成物への適用は、一般的な無機顔料を用いて製造する方法と同様になされ、抗菌性化粧料用顔料が化粧料組成物に配合されることによる製品処

#### 【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例を挙げて詳細に説明する。

(実施例1) 精製水700mlにSiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oのモル比が2.4であり水分含量が50%である硅酸ソーダ114gを溶解し、これに平均粒径が20μmであるマイカ100gを分散して300rpmで攪拌しながら75℃に加熱し、1.0モルの塩酸をpHが7近くなるまで加え、急激な凝集が観察されるときにその付加を止めて濾過し、何度も洗浄した後、1.0モルのアンモニア水を少量ずつ注意して加えて正確にpHが7.0になるように調整した。これを120℃で乾燥し、さらに400℃に加熱して硅酸ソーダの滴定に用いられた微量のクロライド(CI<sup>-</sup>)イオンをアンモニウムクロライドとして焙焼し除去して、シリカの被覆処理されたマイ\*

\*カ120gを得た。これに水酸化アルミニウム7.5g、炭酸カルシウムと炭酸ナトリウムを各々2.5gずつ投入し、また硝酸銀1.6gを100mlの精製水に溶解したものを混入し、ボールミルで10分間処理した後、これを乾燥して、電気炉で450℃までは1分間当り10℃の速度で昇温させ、450℃で30分間温度を維持させた後、さらに1分間当り5℃の速度で昇温させ、800℃で1時間熱処理して、金属酸化物複合被覆層がシリカ70重量部、酸化アルミニウム12重量部、酸化カルシウム10重量部、酸化ナトリウム8重量部で構成されている抗菌性顔料を得た。

#### 【0034】 抗菌効果の試験1

抗菌効果を試験するために実施例1の方法で得た試料を寒天培地に投入して各々0.05%、0.1%、0.5%、1.0%、2.0%分散された濃度の培養皿をつくった。抗菌性顔料が分散された培養皿および対照群として一般マイカが分散された培養皿の各々に、大腸菌、緑膿菌、葡萄状球菌、黒カビ、カンディダの試験菌株を10<sup>6</sup> cells/mlになるように一定に接種し、大腸菌、緑膿菌、葡萄状球菌を接種した培養皿は37℃で24時間培養した後菌数を測定し、また黒カビ、カンディダを接種した培養皿は30℃で3日間培養して菌の成長有無を確認し、最少成長抑制濃度(MIC)を測定した。その結果を次の表1に示す。

#### 【0035】

【表1】

抗菌性顔料の配合量別の抗菌効果 (最少成長抑制濃度: MIC)

接種菌の種類	区分	0.05%	0.1%	0.5%	1.0%	2.0%
大腸菌 (Escherichia coli)	一般顔料	+	+	+	+	+
	抗菌性顔料	+	+/-	-	-	-
緑膿菌 (Pseudomonas aeruginosa)	一般顔料	+	+	+	+	+
	抗菌性顔料	+	+	-	-	-
葡萄状球菌 (Staphylococcus aureus)	一般顔料	+	+	+	+	+
	抗菌性顔料	+	+	-	-	-
カンディダ (Candida albicans)	一般顔料	+	+	+	+	+
	抗菌性顔料	+	+	-	-	-
黒カビ (Aspergillus niger)	一般顔料	+	+	+	+	+
	抗菌性顔料	+	+	-	-	-

【0036】 上記表1において、-表示は接種された菌が死滅する抗菌効果が観察されるのを示し、+表示は接種された菌が継続して成長することを示す。実施例1の抗菌性顔料は、細菌類である大腸菌、緑膿菌、葡萄状球

菌に対して0.1ないし0.5%の稀釈濃度で成長抑制効果が現れ、カビ類であるカンディダ、黒カビに対しては0.5%以上の濃度で成長抑制効果が現れ、接種した全ての菌に対して1.0%以上の濃度で死滅効果が現

れ、優れた抗菌効果を示す。

【0037】テトラエトキシシランを1.0、精製水を1.3、1N-塩酸を0.02、エタノールを75.0の重量比でつくった混合溶液500mlに10gの酸化ジルコニウムを分散して室温で攪拌した。この分散液を攪拌機で300rpmで攪拌しながら、テトラエトキシシランが縮重合されシリカが生成されるように50分間反応させ、熟成、濾過、乾燥して、シリカが被覆処理された酸化ジルコニウム11.2gを得た。金属粉末0.001g、硫酸銅0.1g、酸化マグネシウム0.1g、酸化カルシウムに換算して3.0gに該当する炭酸カルシウム、および酸化ナトリウムに換算して0.2gに該当する炭酸ナトリウムを投入した後、ボールミルで10分間粉碎して1分間当たり10℃の速度で昇温し、800℃で2時間熱処理して抗菌性顔料を得た。

【0038】（実施例3）実施例2での炭酸ナトリウムの代りに炭酸カリウムを使用した以外には実施例2と同様に処理して抗菌性顔料を得た。

（実施例4）実施例2での炭酸ナトリウムの代りに炭酸リチウムを使用した以外には実施例2と同様に処理して抗菌性顔料を得た。

【0039】（実施例5）二酸化チタンとセリサイトを1:2に混合した顔料100gを精製水100mlに分散し、シリカ13.0g、酸化亜鉛1.0g、酸化カルシウム2.0g、酸化アルミニウム2.0g、炭酸ナトリウム4.0g、塩化銀0.2g、塩化鉄0.2gを投入してペースト状としたものをよく混合しながら、濃いアンモニア水（28%）20mlを均一に滴下し、塩化銀の溶解と塩化鉄の滴定が容易になるよう十分攪拌した。塩化鉄の滴定が完了するにつれてペースト状がケーキ状に変わり、アンモニア臭が減少すると熱い空気で表面を乾燥した後、110℃で完全に乾燥しボールミルで粉碎した。これを徐々に焼結炉に入れ450℃で2時間以上焙焼してクロライドイオンをアンモニウムクロライドの形態で完全に除いた。これを更に1分間当たり10℃の速度で昇温し、780℃で2時間処理して抗菌性顔料を得た。

【0040】（実施例6）空化硼素とタルクを1:10に混合した顔料100gをユリア2.0gが溶解された精製水100mlに分散し、塩化銀の代わりに亜鉛華を0.4g使用した以外には実施例5と同様に処理して抗菌性顔料を得た。

（実施例7）実施例3で硫酸銅0.3gを使用した以外には実施例3と同様に処理して抗菌性顔料を得た。

【0041】（実施例8）二酸化チタンとカオリンを1:2に混合した顔料100gにシリカ8.5g、炭酸カルシウム10.7g、酸化アルミニウム2.0g、酸化鉄0.5gをよく混合して粉碎し、これに0.15%

硝酸銀溶液50mlを均等によく混合されるように噴霧した。これを120℃で乾燥した後、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が2.4で、水分含量が50%である硅酸ソーダ13.4gを80mlの精製水に溶解したものを加えて十分に攪拌し、120℃で乾燥した。乾燥したものを粗粉碎機で粉碎し粒子が固まったものを解き、1分間当たり10℃の速度で昇温し、800℃で1時間焼結処理して抗菌性顔料を得た。

【0042】（実施例9）平均粒径が5~10μmである球状シリカ100gに無定形シリカ微粉末10.5g、炭酸カルシウム5.0g、炭酸亜鉛1.5g、酸化アルミニウム1.2g、黄色酸化鉄0.4gをよく混合して粉碎し、これに0.3%硝酸銀溶液50mlを均等に混合されるように噴霧した。これを120℃で乾燥した後、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が2.4であり、水分含量が50%である硅酸ソーダ10.0gを80mlの精製水に溶解したものを加えて十分攪拌し、120℃で乾燥した。乾燥したものを粗粉碎機で粉碎し、粒子が固まったものを解き、1分間当たり10℃の速度で昇温し、850℃で1時間焼結処理して抗菌性顔料を得た。

#### 【0043】抗菌効果の試験2

実施例5、実施例7、実施例8、実施例9で得た抗菌性顔料の微生物に対する最少成長抑制濃度および最少殺菌濃度を測定し抗菌効果を調べた。各試料を任意の濃度で添加した液体および固体培地に接種用菌液を接種して培養後、微生物の成長が阻止または殺菌される最少濃度を最少成長抑制濃度および最少殺菌濃度とした。使用菌株は抗菌効果試験1と同一の菌株を使用し、増菌用培地は、葡萄状球菌、大腸菌、緑膿菌(*P. aeruginosa*)ではジフコ(Difco)社のブイヨン(Nutrient broth)を使用し、カンディダ(*C. albicans*)ではサプロデキストロースブロス(Sabouraud dextrose broth)を使用し、黒カビ(*A. niger*)ではポテトデキストロース寒天(Potato dextrose agar)を使用した。葡萄状球菌、大腸菌、緑膿菌の接種用菌液は増菌用培地で37℃で18時間培養後、30μlずつ一定濃度の液体培地に接種した。また、これらの感受性測定培地は、寒天培地で37℃、24時間培養した。カンディダは、増菌用培地で30℃、24時間培養後、30μlずつ一定濃度の液体培地に接種し、感受性測定培地は寒天培地で30℃、24時間培養した。黒カビは増菌用培地で25℃、5日間培養後、滅菌生理食塩水に分生子を浮遊させ、50μlずつ一定濃度の寒天平板培地に塗抹し、これを30℃、72時間培養したものを減感受性測定培地として使用した。その試験結果を表2から表6に示した。

【0044】

【表2】



実施例5で得た抗菌性顔料の抗菌効果

試験菌	濃 度							
	対照菌	0.001%	0.005%	0.01%	0.1%	1.0%	5.0%	10.0%
S.aureus	+	+	+	-	-	-	-	-
P.aeruginosa	+	+	+	-	-	-	-	-
E.coli	+	+	+	-	-	-	-	-
C.albicans	+	+	+	+	-	-	-	-
A.niger	+	+	+	+	-	-	-	-

【0045】

\* \* 【表3】

実施例7で得た抗菌性顔料の抗菌効果

試験菌	濃 度							
	対照菌	0.001%	0.005%	0.01%	0.1%	1.0%	5.0%	10.0%
S.aureus	+	+	+	+	-	-	-	-
P.aeruginosa	+	+	+	+	-	-	-	-
E.coli	+	+	+	+	-	-	-	-
C.albicans	+	+	+	+	-	-	-	-
A.niger	+	+	+	+	-	-	-	-

【0046】

※ ※ 【表4】

実施例8で得た抗菌性顔料の抗菌効果

試験菌	濃 度							
	対照菌	0.001%	0.005%	0.01%	0.1%	1.0%	5.0%	10.0%
S.aureus	+	+	+	-	-	-	-	-
P.aeruginosa	+	+	+	-	-	-	-	-
E.coli	-	+	+	-	-	-	-	-
C.albicans	+	+	+	-	-	-	-	-
A.niger	+	+	+	-	-	-	-	-

【0047】

【表5】

実施例9で得た抗菌性顔料の抗菌効果

試験菌	濃 度							
	対照菌	0.001%	0.005%	0.01%	0.1%	1.0%	5.0%	10.0%
S.aureus	+	+/-	-	-	-	-	-	-
P.aeruginosa	+	+	-	-	-	-	-	-
E.coli	+	+	-	-	-	-	-	-
C.albicans	+	+	-	-	-	-	-	-
A.niger	+	+	-	-	-	-	-	-

【0048】

【表6】

各抗菌性顔料の最少殺菌濃度

試験菌	濃 度 (%)			
	実施例 5	実施例 7	実施例 8	実施例 9
S.aureus	0.01-0.1	0.1-1.0	0.01-0.1	0.005-0.01
P.aeruginosa	0.01-0.1	0.1-1.0	0.01-0.1	0.005-0.01
E.coli	0.01-0.1	0.1-1.0	0.01-0.1	0.005-0.01
C.albicans	0.1-1.0	0.1-1.0	0.01-0.1	0.005-0.01
A.niger	0.1-1.0	0.1-1.0	0.01-0.1	0.005-0.01

【0049】上記実施例5、実施例7、実施例8、実施\*

各抗菌性顔料の銀および銅の溶出濃度 (単位: ppb)

溶出時間	10日後	20日後	30日後	50日後	70日後	90日後
実施例 5	未検出	未検出	1	2	3	3
実施例 7	未検出	未検出	2	2	2	3
実施例 8	未検出	未検出	未検出	未検出	未検出	未検出
実施例 9	未検出	未検出	1	2	2	3

【0052】上記表7の結果から、本発明の抗菌性顔料は長期間にわたって抗菌性金属が検出されないか極少量 (ppb単位) の濃度で溶出され、持続的な抗菌効果を現していることを示す。

【0053】(実施例10および比較例1ないし比較例2)

リキッドファウンデーション

\*例9を通じて製造された抗菌性化粧料用顔料に対する抗菌性金属の溶出試験を次のように実施した。

#### 【0050】抗菌性金属の溶出量試験

各実施例で製造された抗菌性顔料を精製水に2.0%分散して5分間攪拌した後、10日、20日、30日、50日、70日、90日静置してから、各試料の銀および銅の溶出濃度をICP (Inductively Coupled Plasma, フランス、JOBIN YVON社) で測定した結果を次の表7に示す。

10 【0051】

【表7】

次の表8の組成にしたがって水相部を80℃で加温し、5分間攪拌し、顔料部を投入して4000rpmで分散攪拌した。これに80℃に予め加温した油相部を投入して3800rpmで10分間攪拌し、徐々に冷却してリキッドファウンデーションを製造した。

【0054】

【表8】

## リキッドファウンデーションの組成

## (重量部)

区分	原 料 名	実施例10	比較例1	比較例2
水 相 部	1. 精製水	to 100	同 左	同 左
	2. サンタンガム	10.4	同 左	同 左
	3. プロピレングリコール	4.0	同 左	同 左
	4. パラオキシ安息香酸エステル	—	0.15	—
	5. イミダゾリジニールユリア	—	0.15	—
	6. ステアリン酸	1.0	同 左	同 左
	7. トリエタノールアミン	1.0	同 左	同 左
顔 料 部	8. ベンガラ	0.20	同 左	同 左
	9. 黄色酸化鉄	0.75	同 左	同 左
	10. 黒色酸化鉄	0.05	同 左	同 左
	11. 二酸化チタン	—	7.0	同 左
	12. セリサイト	—	7.0	同 左
	13. 実施例3の抗菌性顔料	14.0	—	—
油 相 部	14. セトステアリアルアルコール	1.5	同 左	同 左
	15. モノステアリン酸ポリオキシ エチレンソルビタン(20E.O)	0.2	同 左	同 左
	16. セスキオレイン酸ソルビタン	0.3	同 左	同 左
	17. ステアリン酸	2.0	同 左	同 左
	18. パラオキシ安息香酸プロピル	—	0.1	—
	19. オクチルドデカノール	4.0	同 左	同 左
	20. スクアラン	4.0	同 左	同 左
	21. イソステアリアルイソステアレート	5.0	同 左	同 左
	22. メチルポリシロキサン	0.5	同 左	同 左

【0055】（実施例11および比較例3ないし比較例4）

バック

次の表9の組成比にしたがって1から8までの原料を80℃に溶解混合して、9より10の原料を投入し油化し

た。11より13の原料を投入して攪拌し14の原料は精製水に分散したものを使用し、15から16の原料を投入混合してバックを製造した。

【0056】

【表9】

## バックの組成重量部

原 料 名	実施例11	比較例3	比較例4
1. 精製水	to 100	同 左	同 左
2. 濃グリセリン	0.5	同 左	同 左
3. プロピレングリコール	2.0	同 左	同 左
4. エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム	0.02	同 左	同 左
5. パラオキシ安息香酸エステル	—	0.15	—
6. 大豆レシチン	1.0	同 左	同 左
7. 珪酸アルミニウムマグネシウム	0.1	同 左	同 左
8. ポリアクリル酸ナトリウム	0.1	同 左	同 左
9. 精製ホホバ油	0.5	同 左	同 左
10. セスキオレイン酸ソルビタン	0.5	同 左	同 左
11. カオリン	—	12.0	同 左
12. 実施例6の抗菌性顔料	12.0	—	—
13. 酸化鉄色素	1.0	同 左	同 左
14. ポリビニルアルコール	12.0	同 左	同 左
15. エタノール	5.0	同 左	同 左
16. パラオキシ安息香酸プロピル	—	0.15	—

【0057】上記実施例10と実施例11および比較例1ないし比較例4で製造した製品に対する防腐実験を次のように実施した。

## 【0058】製品の防腐試験

各製品50gを製品容易に入れ、E.coli、S.aureus、P.aeruginosaは寒天培地に37℃で24時間培養した後、滅菌食塩水に懸濁させて使用し、C.albicans、A.nigerはポテトデキストロー寒天(Potato dextrose agar)に30℃で各々48時間と4日間培養した後、滅菌食塩水に懸濁させたものを $10^6$  cells/gに接種し、時間経過とともに菌数を測定した。その結果を次の表10に示す。

## 【0059】

## 【表10】

製品別防腐実験の結果(菌数測定)

区 分	1日目	7日目	14日目	20日目	28日目
実施例10	0	0	0	0	0
比較例1	$10^5$	$<10$	$<10$	$<10$	$<10$
比較例2	$10^5$	$10^6$	$10^5$	$10^6$	$10^6$
実施例11	0	0	0	0	0
比較例3	$10^4$	$<10$	$<10$	$<10$	$<10$
比較例4	$10^6$	$10^6$	$10^6$	$10^6$	$10^6$

【0060】上記のような化粧料以外にも本発明の抗菌

性化粧料用顔料は、化粧水、ローション、クリーム、サンスクリーンクリーム、ツウエーケーキ、パウダーファウンデーション、コンパクト、アイシャドー、パウダーブラシ、フェースパウダー、ベビーパウダー、ボデーパウダー、リップスティック、リップグロス、リップペンシル、アイライナー、アイブライペンシル、マスカラ、乳化型ファウンデーション、メイクアップベースに配合したときも同様に優れた抗菌効果を示した。

## 【0061】

【発明の効果】以上のように本発明による抗菌性化粧料用顔料は優れた抗菌効果を表し、これを配合した化粧料も既存の防腐剤を配合した化粧料よりも接種した微生物に対する抗菌効果が優れているだけでなく、持続的な防腐効果でもって優れた安定性と安全性を現した。したがって、化粧料用顔料を含有する全ての製品において皮膚安定性の優れた無機防腐剤として用いることができる。本発明の抗菌性化粧料用顔料を化粧品組成物に配合する場合、化粧品組成物のpH範囲と溶解度に関係なく、他の防腐殺菌剤との併用効果も優れ、用いられた非イオン界面活性剤などのミセル中に入ったり、錯体化合物を形成して濃度を減少させ活性を低下させたりする問題を起こさず、また水溶性高分子に吸着されたり、錯体化合物の形成によって濃度が減少したりせず、塩化カリウム、ピロリドンカルボン酸ナトリウムのような電解質とポリエチレングリコールのような湿潤剤による濃度変化や、用いられた粉体または容器の材質による吸着現象の

23

ための抗菌効果の減少を伴わないので、少量の配合量で優れた抗菌効果を付与する。したがって、皮膚安定性の優れた化粧料用組成物を製造することができ、流通過程

24

や消費者の使用中に発生する 2 次微生物汚染に対しても優れた抗菌効果を付与するので、既存の化粧料組成物の難題が解決される。

